

УДК 535.71

ИК-ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПРИМЕСНОГО МОНОКАТИОНА ВИСМУТА В СМЕШАННЫХ ЦИКЛОТРИФОСФАТАХ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2022 г. А. Н. Романов¹, *, Е. В. Хаула¹, А. А. Костюков²,
А. Е. Егоров², В. А. Кузьмин², В. Н. Корчак¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

²Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской
академии наук, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

*e-mail: alexey.romanov@list.ru

Поступила в редакцию 06.05.2022 г.

После доработки 24.06.2022 г.

Принята к публикации 25.06.2022 г.

Кристаллизацией расплава соответствующего состава получены поликристаллические образцы смешанных циклотрифосфатов KMgP_3O_9 , KCaP_3O_9 , RbMgP_3O_9 , RbCaP_3O_9 , CsCaP_3O_9 , CsSrP_3O_9 , содержащие примесные монокаатионы висмута Bi^+ . Присутствие примеси Bi^+ обуславливает наличие во всех образцах интенсивной широкополосной фотолюминесценции в ближнем ИК-диапазоне. Показано, что вид спектров фотолюминесценции и возбуждения фотолюминесценции определяется природой щелочноземельного катиона в составе циклотрифосфата, а также симметрией локального окружения иона Bi^+ в предположении, что этот примесный ион изоморфно замещает катион щелочного металла в решетке циклотрифосфата. Характерное время затухания фотолюминесценции также определяется симметрией локального окружения Bi^+ .

Ключевые слова: фотолюминесценция, субвалентный катион висмута, одновалентный висмут, кристаллические метафосфаты, спектроскопия примесных катионов металлов

DOI: 10.31857/S0002337X22120107

ВВЕДЕНИЕ

Долгоживущая широкополосная фотолюминесценция (ФЛ) в ближнем ИК (БИК) диапазоне висмутсодержащих стекол на основе SiO_2 была обнаружена в начале XXI века [1, 2]. Она до сих пор привлекает пристальное внимание исследователей, поскольку полоса ФЛ соответствует окну прозрачности кварцевых волоконных световодов. Долгое время оставалось неясной природа центров БИК ФЛ в таких стеклах. Для выяснения строения активного излучающего центра, а также с прикладными целями были получены висмутсодержащие стекла различного состава: силикатные [1–3], боратные [4, 5], фосфатные [5–7], германатные [8–11], халькогенидные [12, 13], галогенидные [14, 15]. В результате изучения подобных материалов был сделан вывод о множественности БИК ФЛ-центров в них и показано, что эти центры представляют собой низковалентные катионы висмута – монокаатион Bi^+ и поликаатионы, образующиеся при агрегации монокаатиона. Выраженная способность монокаатиона Bi^+ к агрегации,

обуславливающая множественность излучающих центров и наличие кластерных висмутсодержащих центров, ответственных за оптические потери [16–18], является недостатком висмутсодержащих стекол, затрудняющим их использование в качестве активной среды лазера или оптического усилителя. Чтобы предотвратить агрегацию, необходимо использовать стекла с очень низким уровнем легирования, что в свою очередь требует большого оптического пути для получения достаточного усиления оптического сигнала. Подобные требования можно удовлетворить в рамках волоконного лазера, который является, по сути, единственным вариантом реализации твердотельного висмутового лазера на сегодняшний день. Другим способом предотвращения образования поликаатионов висмута в оптической среде могло бы стать использование в качестве такой среды кристаллического материала, в состав которого монокаатион Bi^+ входит в виде изоморфной примеси. При этом включение в состав кристалла продуктов его агрегации – поликаатионов висмута – будет стерически затруднено. Исходя из оценки вели-

чины кристаллического радиуса иона Bi^+ (1.77 Å, к. ч. 8 [19]) можно предположить, что он должен изоморфно (и изовалентно) замещать большие по размеру катионы щелочных металлов K^+ , Rb^+ , Cs^+ [19]. Следуя этому предположению, были получены многочисленные кристаллические фазы галогенидов на основе катионов щелочных металлов с изоморфной примесью монокациона висмута: RbPb_2Cl_5 , CsI , KAlCl_4 , RbAlCl_4 , CsAlCl_4 , KMgCl_3 , RbMgCl_3 , CsMgCl_3 , KCdCl_3 , RbCdCl_3 , RbY_2Cl_7 , CsCdCl_3 , CsCdBr_3 [20–27]. При этом два последних материала были получены также в виде монокристаллов. Помимо галогенидов, было продемонстрировано вхождение изоморфной примеси Bi^+ в решетку циклотрифосфата RbMgP_3O_9 [28]. Этот материал интересен тем, что кристаллизуется из расплава, близкого по составу к стехиометрическому, причем расплав характеризуется высокой кислотностью из-за значительного содержания в нем оксида фосфора. Высокая кислотность расплава является необходимым условием для образования в нем значительной концентрации монокационов Bi^+ , например, по реакции синпропорционирования: $2\text{Bi}^0 + \text{Bi}^{3+} \leftrightarrow 3\text{Bi}^+$ [5]. Иными словами, в кислотной среде равновесие в этой реакции в большой степени смещается в сторону образования монокациона. Помимо RbMgP_3O_9 , известно большое количество смешанных циклотрифосфатов щелочных металлов общей формулы $A^I\text{B}^{II}\text{P}_3\text{O}_9$, где $A^I = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $B^{II} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Pb}$ [29, 30]. Все они кристаллизуются по типу бенитоита в решетках гексагональной, ромбической и моноклинной сингоний. Было бы интересно на примере ряда подобных фаз изучить влияние кристаллической матрицы на спектральные и фотофизические свойства примесного монокациона Bi^+ . Такое исследование особенно интересно, поскольку монокацион Bi^+ имеет уникальную для оптического центра электронную конфигурацию с открытой p -оболочкой: $6p^2$. Обычно ионы с незаполненной p -оболочкой неустойчивы, но для такого тяжелого металла, как висмут, сильное спин-орбитальное взаимодействие приводит к расщеплению $6p$ -оболочки на две, соответствующие спинорам $6p_{1/2}$ (ниже по энергии) и $6p_{3/2}$ (выше по энергии). Случай монокациона висмута Bi^+ соответствует конфигурации с закрытой нижней спинорной подоболочкой $6p_{1/2}$, на которой размещены два электрона: $6p_{1/2}^2$. Таким образом, релятивистские эффекты, существенные для химии тяжелых элементов, приводят к относительной стабилизации степени окисления $1+$ для висмута [31]. Релятивистская стабилизация монокациона должна быть еще более выражена в случае сверхтяжелого аналога висмута – элемента 115 (эка-висмута, московия), для которого монока-

цион имеет строение $7p_{1/2}^2$ и является, по-видимому, наиболее химически устойчивым катионом этого элемента [31, 32]. Химические и фотофизические свойства сверхтяжелых элементов пока не изучены, поэтому исследование монокациона Bi^+ как модельной системы может пролить свет на особенности их химии. В целом, на сегодняшний день оптические свойства примесных центров с электронной конфигурацией $p_{1/2}^2$ изучены недостаточно.

Цель данной работы – сравнительное исследование БИК ФЛ примесного монокациона Bi^+ в составе ряда циклотрифосфатов, относящихся к различной сингонии: гексагональной (KMgP_3O_9 , KCaP_3O_9) и ромбической (RbMgP_3O_9 , RbCaP_3O_9 , CsCaP_3O_9 , CsSrP_3O_9). Такая работа, помимо чисто академического интереса, может иметь и прикладное значение, связанное с возможным применением полученных материалов в качестве активной среды лазеров и оптических усилителей, а также БИК-люминесцентных меток.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все образцы циклотрифосфатов, содержащих примесь оптически-активного монокациона Bi^+ , были получены в виде поликристаллической керамики, образующейся в результате медленной кристаллизации расплава. Состав исходной шихты для приготовления расплава в случае каждого образца представлен в табл. 1. Количество шихты для типичной процедуры приготовления составляло 10–20 г.

Компоненты шихты (за исключением тех, что содержат висмут) перетирались в ступке, затем медленно (чтобы избежать вспучивания выделяющимися газообразными продуктами, скорость подъема температуры 1–2°C/мин) нагревались до 350°C на воздухе в стеклоглуперодном тигле, выдерживали 1 ч при этой температуре и перетирались еще раз. Полученный материал нагревался в фарфоровом тигле на воздухе до 700°C и выдерживался при этой температуре 2 ч. В шихту добавлялись оксид висмута и металлический висмут, после чего она еще раз перетиралась, помещалась в корундовый тигель, накрытый крышкой, и нагревалась до 1000°C в среде инертного газа. При этой температуре происходило плавление шихты, причем образовавшийся расплав несколько раз гомогенизировался вращательными движениями тигля. В результате оксид висмута (III) и металлический висмут растворялись в расплаве и реагировали по реакции синпропорционирования с образованием низковалентных катионов висмута, окрашивающих расплав. После выдерживания в течение 30 мин при 1000°C расплав быстро охлаждался до температуры начала кристаллизации (t_1 , указана для каждого образца в табл. 1).

Таблица 1. Состав исходной шихты и условия приготовления образцов циклотрифосфатов, легированных висмутом

Целевая фаза	Состав шихты (мол. доли)	Температура начала кристаллизации (t_1), °C	Конечная температура кристаллизации (t_2), °C
KMgP ₃ O ₉	KPO ₃ – 1 Mg(PO ₃) ₂ – 1 Bi ₂ O ₃ – 0.015 Bi(металл) – 0.0015	830	630
KCaP ₃ O ₉	KPO ₃ – 1 CaCO ₃ – 1 NH ₄ H ₂ PO ₄ – 2 Bi ₂ O ₃ – 0.015 Bi(металл) – 0.0015	800	600
RbMgP ₃ O ₉	Rb ₂ CO ₃ – 1 Mg(PO ₃) ₂ – 2 NH ₄ H ₂ PO ₄ – 2 Bi ₂ O ₃ – 0.03 Bi(металл) – 0.003	820	620
RbCaP ₃ O ₉	Rb ₂ CO ₃ – 1 CaCO ₃ – 2 NH ₄ H ₂ PO ₄ – 6 Bi ₂ O ₃ – 0.03 Bi(металл) – 0.003	820	620
CsCaP ₃ O ₉	CsH ₂ PO ₄ – 1 CaCO ₃ – 1 NH ₄ H ₂ PO ₄ – 2 Bi ₂ O ₃ – 0.015 Bi(металл) – 0.0015	820	620
CsSrP ₃ O ₉	CsH ₂ PO ₄ – 1 Sr(PO ₃) ₂ – 1 Bi ₂ O ₃ – 0.015 Bi(металл) – 0.0015	820	650

При этой температуре в расплав вносилась кристаллическая затравка, после чего он в течение 2 ч остывал до конечной температуры кристаллизации (t_2 , см. табл. 1). Далее закристаллизованный образец извлекался из печи и быстро остывал на воздухе до комнатной температуры. Без внесения затравки расплав не кристаллизуется и застывает при понижении температуры в прозрачное стекло. В качестве затравки можно использовать небольшой фрагмент аналогичной фазы или иного циклотрифосфата.

Фазовый состав получившихся образцов определялся методом порошковой дифрактометрии с использованием прибора Rigaku Smartlab SE (CuK α -излучение, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$).

Спектры фотолюминесценции в БИК-диапазоне регистрировались при помощи спектро-

метра SDH-IV (Solar LS), оснащенного линейным InGaAs-сенсором G9212-512 (Hamamatsu). Для возбуждения БИК ФЛ использовался набор компактных лазерных модулей с длиной волны излучения 532 и 635 нм. Спектры возбуждения ФЛ регистрировались при помощи перестраиваемого источника излучения, на основе галогенной лампы Osram HLX 64640 Xenophot 150W, модулятора излучения SR540 (Stanford Research Systems) и управляемого ПК монохроматора МДР-206 (ЛОМО). ФЛ образцов регистрировалась при этом с помощью InGaAs-фотоприемника (производство ОАО “Полюс”), сигнал с которого подавался на синхронный усилитель SR830 (Stanford Research Systems), куда также приходил опорный сигнал с модулятора излучения. После синхронного усилителя сигнал поступал на АЦП, управляемый ПК, где происходило накопление спектральных данных. Для

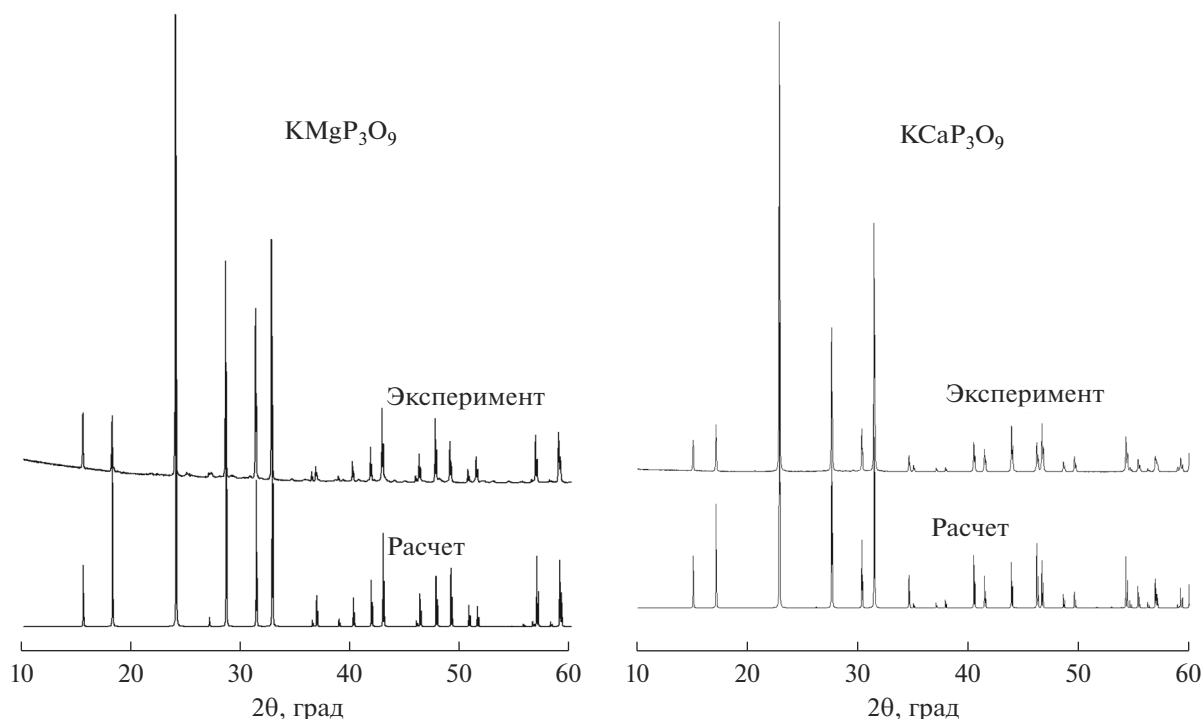


Рис. 1. Экспериментальные и рассчитанные дифрактограммы образцов гексагональных циклотрифосфатов KMgP_3O_9 и KCaP_3O_9 , содержащих примесь висмута.

выделения необходимой полосы ФЛ использовались интерференционные фильтры производства Thorlabs и Edmund Optics.

Полученные спектры корректировались с учетом кривых спектральной чувствительности фотоприемника (спектры ФЛ) и испускания источника возбуждения ФЛ (спектры возбуждения ФЛ). Спектры ФЛ и возбуждения ФЛ регистрировались при 77 и 300 К.

Методика регистрации кинетических кривых затухания БИК ФЛ после импульсного возбуждения была описана нами ранее [33]. Для возбуждения ФЛ использовалось сфокусированное излучение лазерного диода (длина волны излучения 635, 660 нм), модулированное в виде последовательности прямоугольных импульсов большой скважности. Температурная зависимость характерного времени затухания ФЛ изучалась для образца RbMgP_3O_9 при помощи спектрофлуорометра Picoquant Fluotime 300, оборудованного криостатом Unisoku CoolSpeK USP-203.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1–3 представлены порошковые дифрактограммы полученных образцов висмутсодержащих циклотрифосфатов наряду с эталонными дифрактограммами. Эталонные дифрактограммы были рассчитаны при помощи программы Visualize исходя из известных трехмерных струк-

тур кристаллической ячейки [30, 34]. Хорошее соответствие экспериментальных и эталонных дифрактограмм доказывает, что во всех случаях были получены целевые фазы циклотрифосфатов без заметного количества посторонних примесей. Можно отметить небольшое систематическое смещение рефлексов на экспериментальных дифрактограммах (относительно рассчитанных) в сторону меньших углов. Это свидетельствует о расширении элементарной ячейки циклотрифосфатов при легировании висмутом.

Все полученные образцы демонстрируют интенсивную ФЛ в БИК-диапазоне. На рис. 4–6 представлены спектры ФЛ изучаемых фаз циклотрифосфатов при комнатной температуре и при 77 К.

Из представленных на рис. 4–6 данных видно, что при комнатной температуре, а также при 77 К, основным фактором, определяющим положение максимума полосы БИК ФЛ и ее ширину, является природа щелочноземельного катиона в составе циклотрифосфата. При этом в ряду $\text{Mg}-\text{Ca}-\text{Sr}$ происходят последовательный длинноволновый сдвиг максимума полосы ФЛ и ее уширение, что может объясняться увеличением параметра Хуанга–Риса для оптического перехода в ионе Vi^+ между нижним возбужденным уровнем (возникающим при расщеплении кристаллическим полем терма 3P_1) и основным энергетическим уровнем

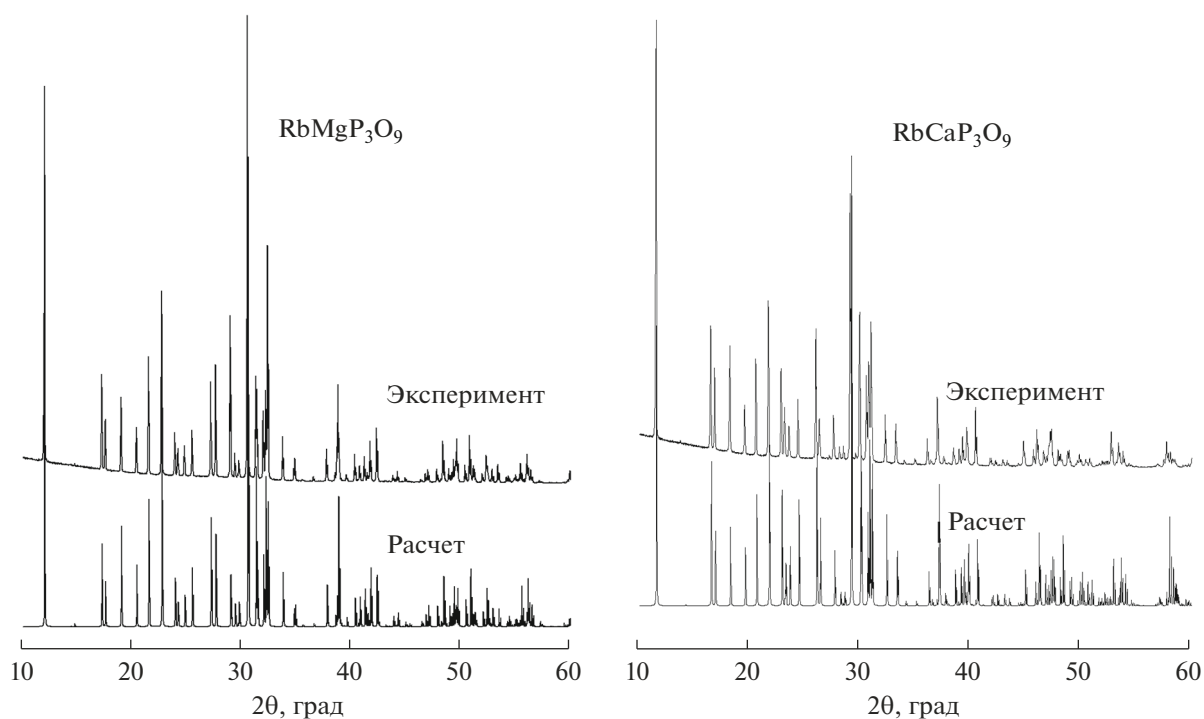


Рис. 2. Экспериментальные и рассчитанные дифрактограммы образцов ромбических циклотрифосфатов RbMgP_3O_9 и RbCaP_3O_9 , содержащих примесь висмута.

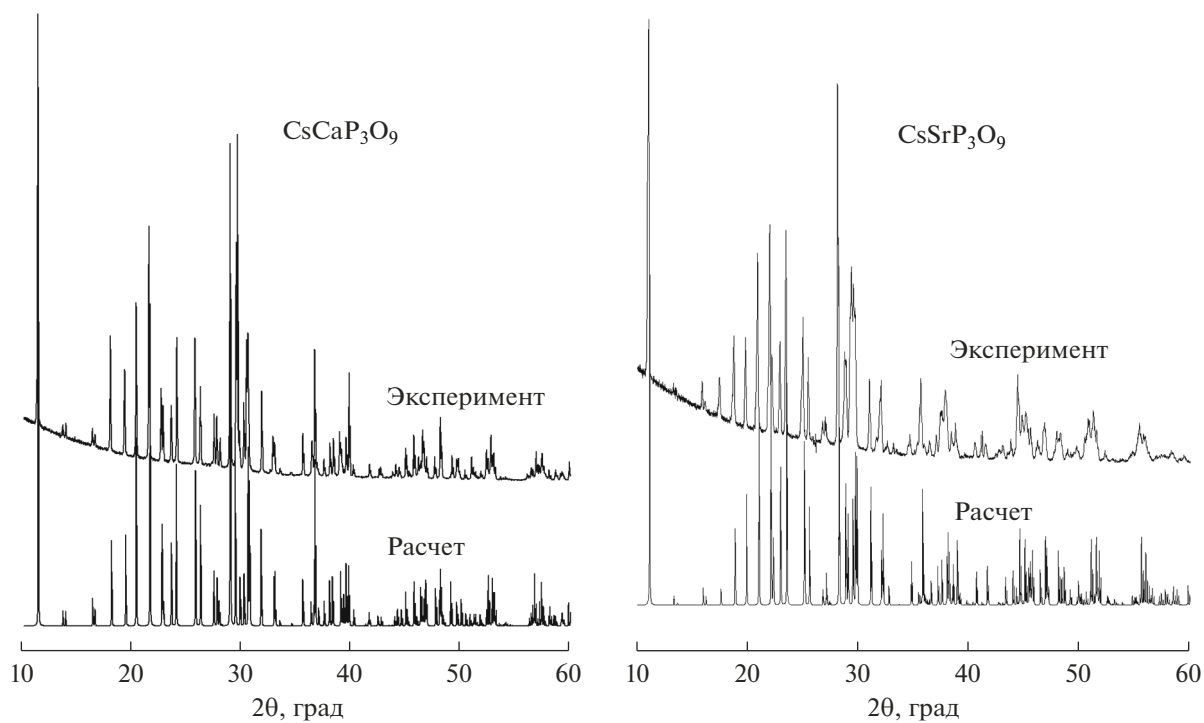


Рис. 3. Экспериментальные и рассчитанные дифрактограммы образцов ромбических циклотрифосфатов CsCaP_3O_9 и CsSrP_3O_9 , содержащих примесь висмута.

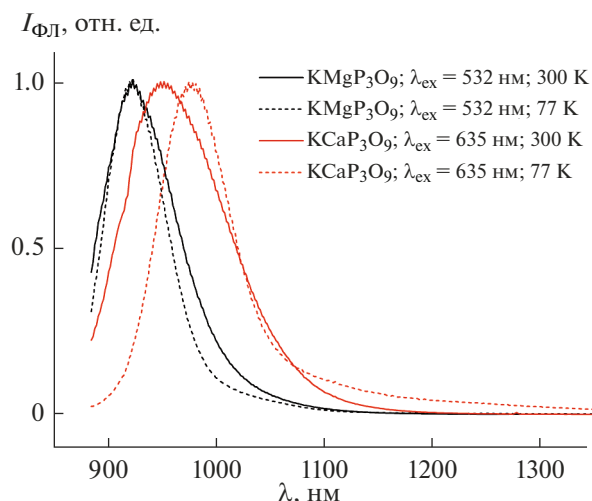


Рис. 4. Спектры ФЛ циклотрифосфатов KMgP_3O_9 и KCaP_3O_9 , содержащих изоморфную примесь ионов Bi^+ (для каждого спектра указана длина волны возбуждения ФЛ).

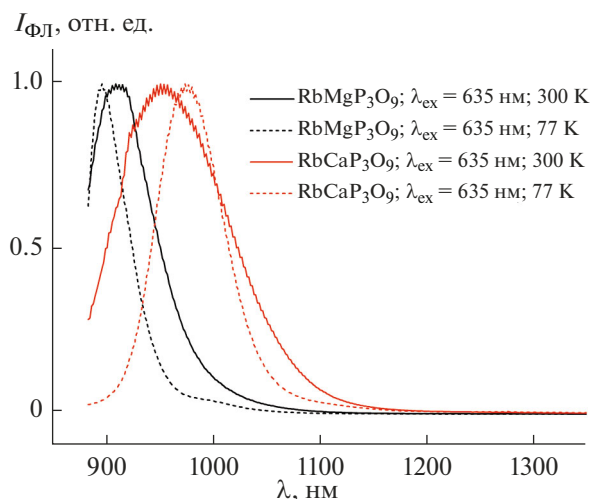


Рис. 5. Спектры ФЛ циклотрифосфатов RbMgP_3O_9 и RbCaP_3O_9 , содержащих изоморфную примесь ионов Bi^+ (для каждого спектра указана длина волны возбуждения ФЛ).

3P_0 (рис. 7). Этот переход определяет ФЛ в примесном ионе Bi^+ .

Для изучаемых висмутсодержащих циклотрифосфатов были получены спектры возбуждения ФЛ, показанные на рис. 8–10.

Интересно рассмотреть полученные спектры возбуждения ФЛ в связи с сингонией соответствующей кристаллической фазы и симметрией локального окружения примесного иона висмута. При этом мы полагаем, что оптически-активные примесные ионы Bi^+ входят в решетку изучаемых циклотрифосфатов, изоморфно замещая катионы щелочных металлов. Исследуемые фазы относятся к гексагональной (KMgP_3O_9 , KCaP_3O_9) и ромбической (RbMgP_3O_9 , RbCaP_3O_9 , CsCaP_3O_9 , CsSrP_3O_9) сингониям. Из сравнения данных, представленных на рис. 8–10, разница в общем виде спектров возбуждения ФЛ для этих двух случаев довольно очевидна. В спектрах гексагональных висмутсодержащих фаз KMgP_3O_9 , KCaP_3O_9 (рис. 8) доминирует одна “коротковолновая” полоса при 550–600 нм, сопровождаемая сравнительно слабыми “длинноволновыми” полосами в диапазоне 650–750 нм. В то же время, для ромбических фаз характерно наличие двух сильных полос примерно равной интенсивности в области коротких и длинных волн, также сопровождаемых более слабыми полосами. При этом конкретный состав фазы конечно оказывает некоторое влияние на положение спектральных полос, однако общий вид спектра достаточно хорошо сохраняется в пределах всех кристаллических фаз, относящихся к одной сингонии. Можно отметить общее уширение спектральных полос (как при комнатной температуре,

так и при 77 К) в ряду $\text{Mg}-\text{Ca}-\text{Sr}$, что особенно очевидно в случае фазы CsSrP_3O_9 (рис. 10).

Для ромбических фаз RbMgP_3O_9 , RbCaP_3O_9 , CsCaP_3O_9 , CsSrP_3O_9 понижение температуры при регистрации ФЛ не приводит к существенному изменению вида спектра возбуждения ФЛ, однако отдельные спектральные особенности при низкой температуре разрешаются лучше. В кристаллах данной сингонии локальное окружение оптически-активного иона Bi^+ (в позиции щелочного металла) характеризуется симметрией C_s (рис. 11).

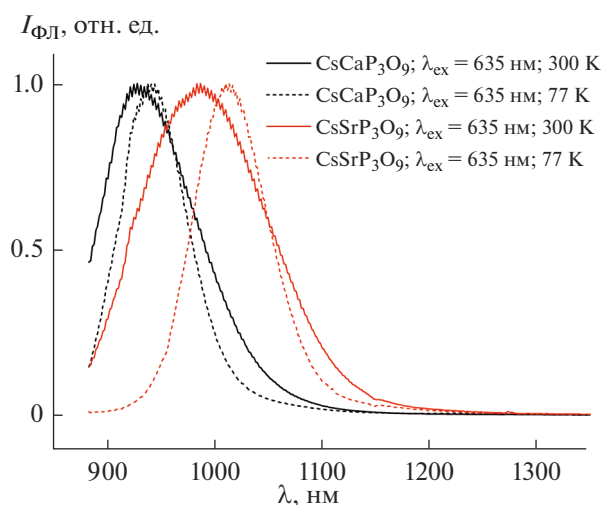


Рис. 6. Спектры ФЛ циклотрифосфатов CsCaP_3O_9 и CsSrP_3O_9 , содержащих изоморфную примесь ионов Bi^+ (для каждого спектра указана длина волны возбуждения ФЛ).

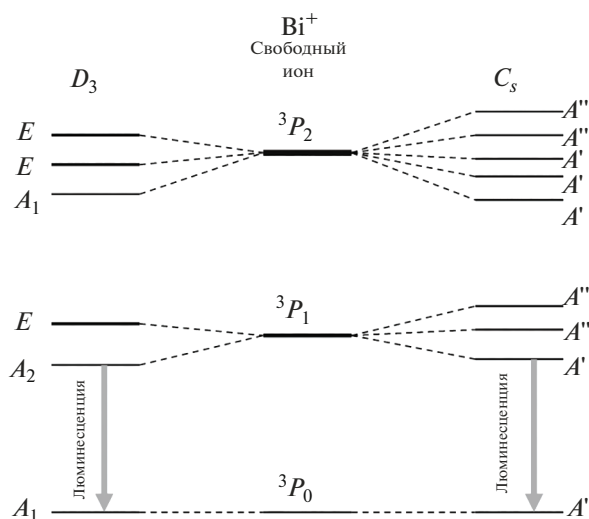


Рис. 7. Энергетические уровни иона Bi^{3+} в свободном пространстве и при наличии кристаллического поля, характеризуемого точечными группами симметрии D_3 и C_s ; относительное расположение уровней, образующихся при расщеплении кристаллическим полем вырожденных мультиплетов 3P_1 и 3P_2 , показано условно.

В таком локальном окружении монокациона Bi^{3+} его пятикратно вырожденное возбужденное состояние 3P_2 расщепляется кристаллическим полем на 5 отдельных подуровней (полное снятие вырождения, рис. 7). Оптические переходы в монокационе Bi^{3+} с основного электронного состояния 3P_0 на подуровни, образующиеся в результате расщепления термина 3P_2 , лежат в видимой области спектра и формируют, таким образом, изучаемые

нами спектры возбуждения ФЛ. Оптические переходы на все 5 подуровней термина 3P_2 разрешены правилами отбора, поэтому можно ожидать до 5 отдельных полос в полученных спектрах возбуждения. Для фазы RbMgP_3O_9 , в спектрах которой ширина полос наименьшая, все 5 полос можно наблюдать. В других случаях число спектрально-разрешенных полос меньше 5, по-видимому, из-за наложения широких полос друг на друга.

В случае гексагональных фаз KMgP_3O_9 , KCaP_3O_9 локальное окружение иона Bi^{3+} характеризуется аксиальной симметрией, описываемой точечной группой D_3 (рис. 11). В таком поле возбужденный терм 3P_2 расщепляется на 3 подуровня, два из которых вырождены (E -состояния, рис. 7). По-видимому, три основные полосы в спектрах возбуждения ФЛ висмутсодержащих фаз KMgP_3O_9 , KCaP_3O_9 соответствуют переходам с основного электронного состояния 3P_0 на 3 подуровня 3P_2 -состояния. При 77 К становится очевидной сложная структура полос. Сложность спектров объясняется, скорее всего, проявлением эффекта Яна–Теллера в оптических переходах на вырожденные E -состояния [35]. Так, в случае фазы KMgP_3O_9 структура полосы в районе 700 нм хорошо укладывается в теоретический профиль, характерный для переходов в ян-теллеровское состояние с большим параметром расщепления (ян-теллеровское расщепление порядка нескольких сотен единиц колебательного кванта). При этом отдельные пики на коротковолновом крыле полосы можно интерпретировать как резонансы Слончевского [35]. До сих пор оптические центры с таким огромным ян-теллеровским расщеплением были неизвестны, поэто-

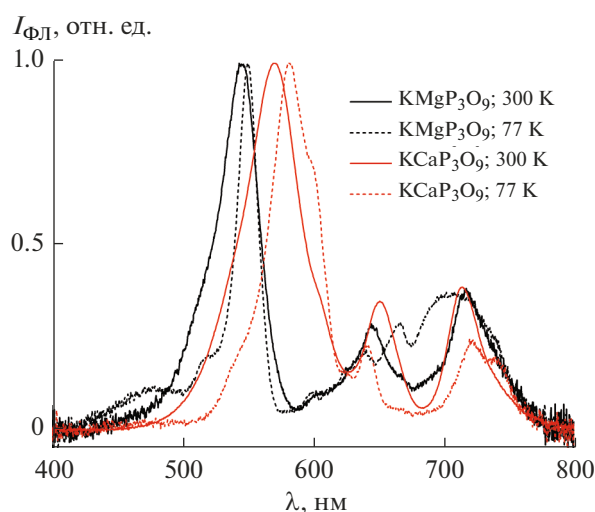


Рис. 8. Спектры возбуждения ФЛ циклотрифосфатов KMgP_3O_9 и KCaP_3O_9 , содержащих изоморфную примесь ионов Bi^{3+} (диапазон регистрации ФЛ 900–1000 нм).

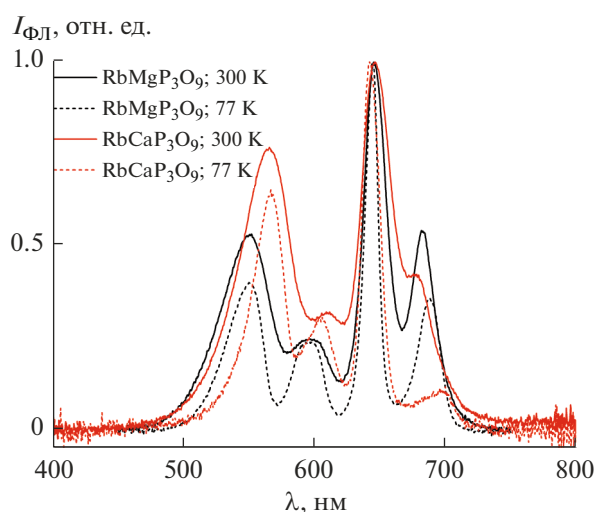


Рис. 9. Спектры возбуждения ФЛ циклотрифосфатов RbMgP_3O_9 и RbCaP_3O_9 , содержащих изоморфную примесь ионов Bi^{3+} (диапазон регистрации ФЛ 850–950 нм в случае RbMgP_3O_9 и 900–1000 нм в случае RbCaP_3O_9).

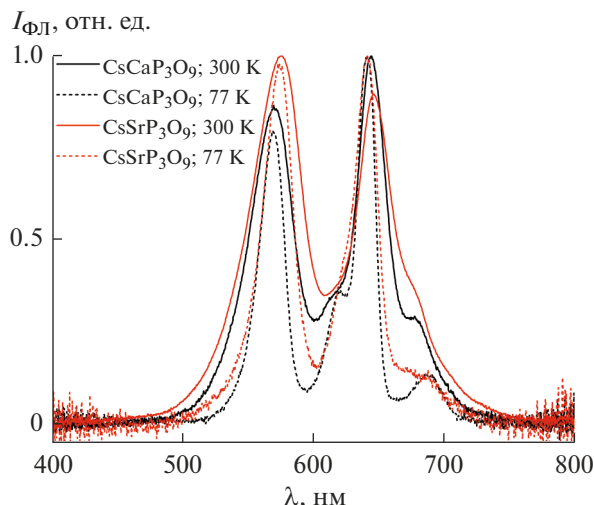


Рис. 10. Спектры возбуждения ФЛ циклотрифосфатов CsCaP_3O_9 и CsSrP_3O_9 , содержащих изоморфную примесь ионов Bi^{3+} (диапазон регистрации ФЛ 900–1000 нм в случае CsCaP_3O_9 и 900–1100 нм в случае CsSrP_3O_9).

му возможность их наблюдения в наших экспериментах является интригующей, хотя и требующей дополнительного обоснования.

Для полученных образцов циклотрифосфатов, содержащих примесь Bi^{3+} , была изучена также кинетика затухания ФЛ в условиях импульсного фотовозбуждения при комнатной температуре. Для всех исследованных образцов затухание ФЛ может быть хорошо описано одной экспонентой, что подтверждает наличие единственного типа излучающего центра во всех полученных материалах. Для гексагональных фаз характерное время затухания оказалось довольно большим – 1.449 мс для KMgP_3O_9 и 1.431 мс для KCaP_3O_9 (рис. 12). Для ромбических фаз с менее симметричным окружением примесного иона Bi^{3+} характерное время затухания ФЛ оказалось значительно меньше: 0.525 мс для RbMgP_3O_9 , 0.812 мс для RbCaP_3O_9 , 0.615 мс для CsCaP_3O_9 и 0.660 мс для CsSrP_3O_9 (рис. 13).

В этом случае меньшее характерное время указывает, по-видимому, на сравнительно большую силу осциллятора для оптических переходов в ионе Bi^{3+} , что и нужно ожидать при их расположении в менее симметричном локальном окружении. Полученные значения для характерного времени затухания БИК ФЛ монокациона висмута в образцах циклотрифосфатов хорошо соответствуют величинам, известным для Bi^{3+} в кристаллах смешанных галогенидов и стеклах [3–26].

Была определена также температурная зависимость характерного времени затухания БИК ФЛ для легированной висмутом фазы RbMgP_3O_9 (рис. 14).

Исходя из представленных на рис. 14 данных можно сделать вывод о сравнительно небольшом

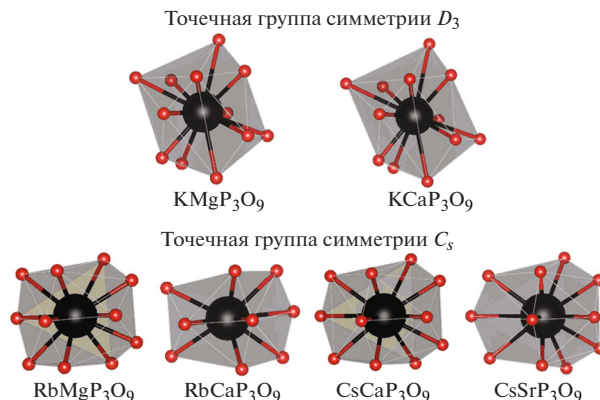


Рис. 11. Первая координационная сфера иона Bi^{3+} в различных циклотрифосфатах с указанием точечной группы симметрии; предполагается, что монокацион Bi^{3+} изоморфно замещает катионы щелочного металла.

сокращении характерного времени затухания ФЛ при комнатной температуре по сравнению с 77 К. Если экстраполировать зависимость на рис. 14 на 0 К и принять, что при этой температуре время жизни определяется только излучательным переходом, то можно оценить квантовый выход при 300 К $\Phi = 68\%$. Это достаточно большая величина, чтобы можно было говорить о возможности применения $\text{Bi}^{3+} : \text{RbMgP}_3\text{O}_9$ в качестве активной среды лазера или оптического усилителя. Основной проблемой, стоящей на пути создания соответствующих материалов, является трудность получения больших и качественных монокристаллических об-

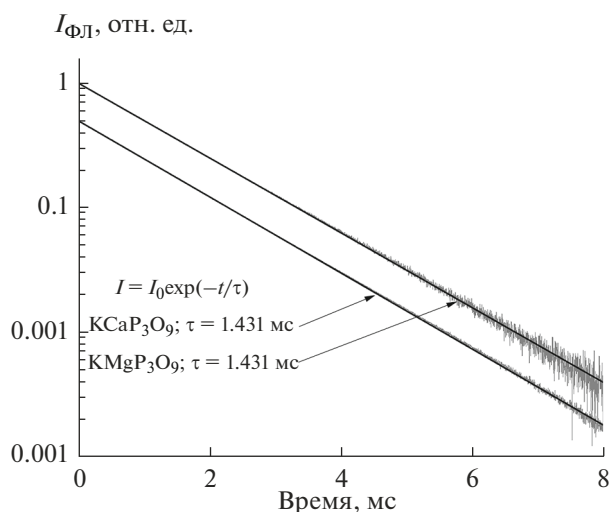


Рис. 12. Кинетические кривые затухания ФЛ висмут-содержащих циклотрифосфатов KMgP_3O_9 и KCaP_3O_9 ; показана также аппроксимация экспериментальных данных простой экспоненциальной зависимостью с указанием характерного времени затухания (для наглядности кривые для разных образцов показаны со смещением).

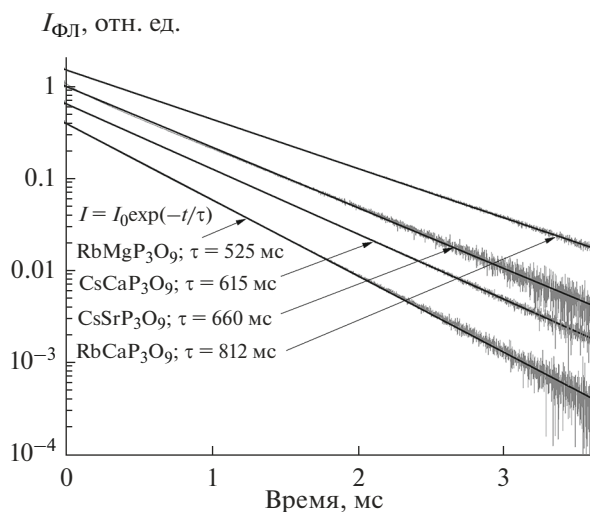


Рис. 13. Кинетические кривые затухания ФЛ висмутсодержащих циклотрифосфатов RbMgP_3O_9 , RbCaP_3O_9 , CsCaP_3O_9 и CsSrP_3O_9 ; показана также аппроксимация экспериментальных данных простой экспоненциальной зависимостью с указанием характерного времени затухания (для наглядности кривые для разных образцов показаны со смещением).

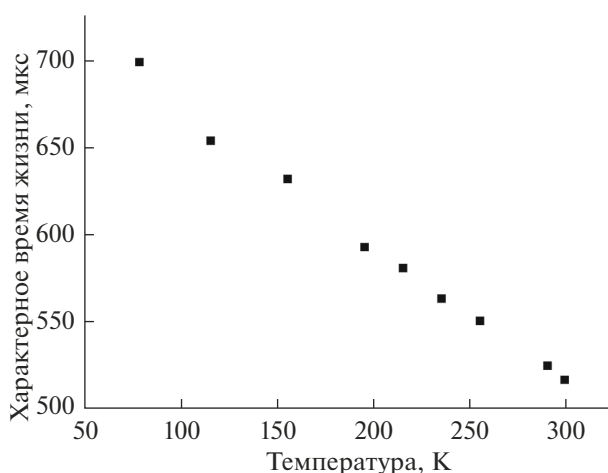


Рис. 14. Температурная зависимость характерного времени затухания БИК ФЛ в висмутсодержащей фазе RbMgP_3O_9 .

разцов, что связано с высокой коррозионной активностью фосфатного расплава по отношению к материалу тигля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Спектрально-люминесцентные свойства полученных образцов висмутсодержащих циклотрифосфатов хорошо соответствуют изначальному предположению о том, что источником БИК ФЛ во всех изучаемых фазах является примесный мо-

нокатион Bi^+ , изоморфно замещающий катион щелочного металла. При этом симметрия локального окружения монокатиона Bi^+ определяет как общий вид спектров возбуждения ФЛ, так и кинетику ее затухания. БИК ФЛ монокатиона Bi^+ в полученных циклотрифосфатах характеризуется высоким квантовым выходом, поэтому исследуемые материалы могут рассматриваться как возможные активные среды для приборов квантовой электроники, если будет решена проблема их получения в виде монокристаллов хорошего качества.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Представленная работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 20-03-00498).

Спектроскопические измерения времени затухания люминесценции проведены на базе ЦКП “Новые материалы и технологии” ИБХФ РАН. Криостат Unisoku CoolSpeK USP-203 был любезно предоставлен компанией SPECS-TII RUS.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fujimoto Y., Nakatsuka M.* Infrared Luminescence from Bismuth-Doped Silica Glass // *Jpn. J. App. Phys.* 2001. V. 40. P. L279–L281. <https://doi.org/10.1143/JJAP.40.L279>
2. *Fujimoto Y., Nakatsuka M.* Optical Amplification in Bismuth-Doped Silica Glass // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V. 82. P. 3325–3326. <https://doi.org/10.1063/1.1575492>
3. *Veber A., Cicconi M.R., Puri A., de Ligny D.* Optical Properties and Bismuth Redox in Bi-Doped High-Silica Al–Si Glasses // *J. Phys. Chem. C.* 2018. V. 122. № 34. P. 19777–19792. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b05614>
4. *Meng X., Qiu J., Peng M., Chen D., Zhao Q., Jiang X., Zhu C.* Infrared Broadband Emission of Bismuth-Doped Barium-Aluminum-Borate Glasses // *Opt. Express.* 2005. V. 13. P. 1635–1642. <https://doi.org/10.1364/OPEX.13.001635>
5. *Romanov A.N., Fattakhova Z.T., Zhigunov D.M., Korchak V.N., Sulimov V.B.* On the Origin of Near-IR Luminescence in Bi-Doped Materials (I). Generation of Low-Valence Bismuth Species by Bi^{3+} and Bi^0 Synproportionation // *Opt. Mater.* 2011. V. 33. P. 631–634. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.11.019>
6. *Meng X., Qiu J., Peng M., Chen D., Zhao Q., Jiang X., Zhu C.* Near Infrared Broadband Emission of Bismuth-Doped Aluminophosphate Glass // *Opt. Express.* 2005. V. 13. P. 1628–1634. <https://doi.org/10.1364/OPEX.13.001628>
7. *Романов А.Н., Хаула Е.В., Корчак В.Н.* Образование и оптические свойства ИК фотолюминесцентных центров в алюмофосфатном стекле, содержащем висмут // *Квантовая электроника.* 2020. Т. 50. № 10. С. 910–916.

8. Peng M., Qiu J., Chen D., Meng X., Yang I., Jiang X., Zhu C. Bismuth- and Aluminum-Codoped Germanium Oxide Glasses for Super-Broadband Optical Amplification // Opt. Lett. 2004. V. 29. № 17. P. 1998–2000. <https://doi.org/10.1364/OL.29.001998>
9. Ren J., Qiu J., Wu B., Chen D. Ultrabroad Infrared Luminescence from Bi-Doped Alkaline Earth Metal Germanate Glasses // J. Mater. Res. 2007. V. 22. № 6. P. 1574–1578. <https://doi.org/10.1557/JMR.2007.0200>
10. Hughes M., Suzuki T., Ohishi Y. Advanced Bismuth-Doped Lead-Germanate Glass for Broadband Optical Gain Devices // J. Opt. Soc. Am. B. 2008. V. 25. P. 1380–1386. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.25.001380>
11. Winterstein A., Manning S., Ebdendorff-Heidepriem H., Wondraczek L. Luminescence from Bismuth-Germanate Glasses and Its Manipulation through Oxidants // Opt. Mater. Express. 2012. V. 2. P. 1320–1328. <https://doi.org/10.1364/OME.2.001320>
12. Dong G.P., Xiao X.D., Ren J.J., Ruan J., Liu X.F., Qiu J.R., Lin C.G., Tao H.Z., Zhao X.J. Broadband Infrared Luminescence from Bismuth-Doped $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ Chalcogenide Glasses // Chin. Phys. Lett. 2008. V. 25. № 5. P. 1891–1894. <https://doi.org/10.1088/0256-307X/25/5/101>
13. Hughes M.A., Akada T., Suzuki T., Ohishi Y., Hewak D.W. Ultrabroad Emission from a Bismuth Doped Chalcogenide Glass // Opt. Express. 2009. V. 17. P. 19345–19355. <https://doi.org/10.1364/OE.17.019345>
14. Romanov A.N., Haula E.V., Fattakhova Z.T., Veber A.A., Tsvetkov V.B., Zhigunov D.M., Korchak V.N., Sulimov V.B. Near-IR Luminescence from Subvalent Bismuth Species in Fluoride Glass // Opt. Mater. 2011. V. 34. P. 155–158. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.08.012>
15. Romanov A.N., Fattakhova Z.T., Veber A.A., Usovich O.V., Haula E.V., Korchak V.N., Tsvetkov V.B., Trusov L.A., Kazin P.E., Sulimov V.B. On the Origin of Near-IR Luminescence in Bi-Doped Materials (II). Subvalent Monocation Bi^+ and Cluster Bi_5^{3+} Luminescence in $\text{AlCl}_3/\text{ZnCl}_2/\text{BiCl}_3$ Chloride Glass // Opt. Express. 2012. V. 20. P. 7212–7220. <https://doi.org/10.1364/OE.20.007212>
16. Zlenko A.S., Mashinsky V.M., Iskhakova L.D., Semjonov S.L., Koltashev V.V., Karatun N.M., Dianov E.M. Mechanisms of Optical Losses in $\text{Bi}:\text{SiO}_2$ Glass Fibers // Opt. Express. 2012. V. 20. № 21. P. 23186–23200. <https://doi.org/10.1364/OE.20.023186>
17. Milovich F.O., Iskhakova L.D., Presniakov M.Yu., Vasiliev A.L., Bondarenko V.I., Sverchkov S.E., Galagan B.I. The Identification of Bi Atoms and Clusters in Mg–Al Silicate Glasses // J. Non-Cryst. Solids. 2019. V. 510. P. 166–171. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.12.028>
18. Romanov A.N., Serykh A.I., Haula E.V., Shashkin D.P., Kogan V.M., Rozhdestvenskaya N.N., Krylov I.B., Korchak V.N. NIR Photoluminescence of ZSM-5 and Mordenite Zeolites, Containing Low-Valence Bismuth Exchange Cations // Microporous Mesoporous Materials. 2022. V. 336. P. 111875. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111875>
19. Romanov A.N., Grigoriev F.V., Sulimov V.B. Estimation of Bi^+ Monocation Crystal Ionic Radius by Quantum Chemical Simulation // Comp. Theor. Chem. 2013. V. 1017. P. 159–161. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2013.05.020>
20. Okhrimchuk A.G., Butvina L.N., Dianov E.M., Lichkova N.V., Zagorodnev V.N., Boldyrev K.N. Near-Infrared Luminescence of $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5:\text{Bi}$ Crystals // Opt. Lett. 2008. V. 33. P. 2182–2184. <https://doi.org/10.1364/OL.33.002182>
21. Su L., Zhao H., Li H., Zheng L., Fan X., Jiang X., Tang H., Ren G., Xu J., Ryba-Romanowski W., Lisiecki R., Solarz P. Near-Infrared Photoluminescence Spectra in Bi-Doped CsI Crystal: Evidence for Bi-Valence Conversions and Bi Ion Aggregation // Opt. Mater. Express. 2012. V. 2. P. 757–764. <https://doi.org/10.1364/OME.2.000757>
22. Romanov A.N., Veber A.A., Fattakhova Z.T., Usovich O.V., Haula E.V., Trusov L.A., Kazin P.E., Korchak V.N., Tsvetkov V.B., Sulimov V.B. Subvalent Bismuth Monocation Bi^+ Photoluminescence in Ternary Halide Crystals KAlCl_4 and KMgCl_3 // J. Lumin. 2013. V. 134. P. 180–183. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.08.051>
23. Veber A.A., Romanov A.N., Usovich O.V., Fattakhova Z.T., Haula E.V., Korchak V.N., Trusov L.A., Kazin P.E., Sulimov V.B., Tsvetkov V.B. Optical Properties of the Bi^+ Center in KAlCl_4 // J. Lumin. 2014. V. 151. P. 247–255. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.02.024>
24. Romanov A.N., Veber A.A., Fattakhova Z.T., Vityurina D.N., Kouznetsov M.S., Zaramenskikh K.S., Lisitsky I.S., Korchak V.N., Tsvetkov V.B., Sulimov V.B. Spectral Properties and NIR Photoluminescence of Bi^+ Impurity in CsCdCl_3 Ternary Chloride // J. Lumin. 2014. V. 149. P. 292–296. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.01.049>
25. Втюрина Д.Н., Романов А.Н., Вебер А.А., Фаттахова З.Т., Антонов А.А., Цветков В.Б., Корчак В.Н. Спектральные характеристики и ИК-фотолюминесценция примесного центра Bi^+ в составе тройных хлоридов RbAlCl_4 , CsAlCl_4 , RbMgCl_3 , CsMgCl_3 , KCaCl_3 и RbCdCl_3 // Химическая физика. 2016. Т. 35. № 5. С. 16–22.
26. Romanov A.N., Veber A.A., Vityurina D.N., Kouznetsov M.S., Zaramenskikh K.S., Lisitsky I.S., Fattakhova Z.T., Haula E.V., Loiko P.A., Yumashev K.V., Korchak V.N. NIR Photoluminescence of Bismuth-Doped CsCdBr_3 – The First Ternary Bromide Phase with a Univalent Bismuth Impurity Center // J. Lumin. 2015. V. 167. P. 371–375. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.07.020>
27. Романов А.Н., Втюрина Д.Н., Хаула Е.В., Шашкин Д.П., Пимкин Н.А., Кузнецов М.С., Лисицкий И.С., Корчак В.Н. ИК-фотолюминесценция примесных центров Bi^+ в составе тройного хлорида RbY_2Cl_7 // Химическая физика. 2016. Т. 35. № 9. С. 14–19.

28. *Romanov A.N., Haula E.V., Shashkin D.P., Korchak V.N.* Broadband Near-IR Photoluminescence of Bismuth-Doped Cyclotriphosphate RbMgP_3O_9 Phase // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 864. P. 158907. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158907>
29. *Durif A.* Crystal Chemistry of Condensed Phosphates. N. Y.: Springer Science + Business Media, 1995.
30. *Abudourehman M., Pan X., Han S., Rouzhahong Y., Yang Z., Wu H., Pan S.* $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{P}_3\text{O}_9$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Rb}, \text{M}^{\text{II}} = \text{Cd}, \text{Mg}, \text{Ca}; \text{M}^{\text{I}} = \text{Cs}, \text{M}^{\text{II}} = \text{Pb}, \text{Sr}; \text{M}^{\text{I}} = \text{K}, \text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}$): Cation Substitution Application in Cyclophosphate Family and Nonlinear Optical Properties // *Inorg. Chem.* 2018. V. 57. P. 7372–7379. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01017>
31. *Smith G.P., Davis H.L.* Relationships between the Chemistry and Spectroscopy of Bismuth and that Anticipated for Element 115 // *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1973. V. 9. P. 991–996. [https://doi.org/10.1016/0020-1650\(73\)80140-0](https://doi.org/10.1016/0020-1650(73)80140-0)
32. *Keller O.L., Nestor C.W., Fricke B.* Predicted Properties of the Superheavy Elements. III. Element 115, Eka-bismuth // *J. Phys. Chem.* 1974. V. 78. № 19. P. 1945–1949. <https://doi.org/10.1021/j100612a015>
33. *Romanov A.N., Haula E.V., Kouznetsov M.S., Lisitsky I.S., Pimkin N.A., Boldyrev K.N., Sereda A.E., Shashkin D.P., Korchak V.N.* Preparation of Optical Media with NIR Luminescent Bi^+ Impurity Centers by Ion Exchange // *J. Am. Ceram. Soc.* 2019. V. 102. P. 2745–2751. <https://doi.org/10.1111/jace.16170>
34. Inorganic Crystal Structure Database, Fachinformationszentrum Karlsruhe, Germany.
35. *Берсукер И.Б.* Эффект Яна–Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии. М.: Наука, 1987.